

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 59-013744
(43)Date of publication of application : 24.01.1984

(51)Int.CI. C07C 43/04
C07C 41/09
// B01J 21/04

(21)Application number : 57-123672 (71)Applicant : MITSUBISHI GAS CHEM CO INC
MIZUSAWA IND CHEM LTD
(22)Date of filing : 15.07.1982 (72)Inventor : IMAYOSHI SHINKICHI
KAJITA TOSHIO
IGARASHI TAKESHI
MASUKO TETSUO
GOTO KUNIO

(54) PREPARATION OF DIMETHYL ETHER

(57)Abstract:

PURPOSE: To prepare the titled compound useful as a propellant of insecticides, etc., easily, in an odorless state, without producing organic sulfur compound giving characteristic odor, by dehydrating methanol in the presence of a catalyst comprising an alumina catalyst containing less than specific amount of sulfur.

CONSTITUTION: Dimethyl ether is prepared by the dehydration reaction of methanol using an alumina catalyst having a total sulfur content of .0.3wt%, preferably .0.25wt%, and when the catalyst contains sulfur as oxides such as SO₃, SO₄, etc., having a sulfur oxide content of .0.1wt%, preferably .0.05wt%. Methanol is made to contact with the catalyst at preferably 270W400° C, 2W 20kg/cm²G pressure, and a space velocity of 1,000W4,000hr⁻¹. The catalyst is preferably prepared by adding an alkali to aluminum sulfate, treating the resultant hydrogel with 1.5W4% ammonia water, and granulating the product.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's
decision of rejection]

[Kind of final disposal of application
other than the examiner's decision of
rejection or application converted
registration]

[Date of final disposal for
application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of requesting appeal against

⑯ 日本国特許庁 (JP)

⑰ 特許出願公開

⑱ 公開特許公報 (A)

昭59—13744

① Int. Cl.³
C 07 C 43/04
41/09
// B 01 J 21/04

識別記号

庁内整理番号
7419—4H
7202—4G

② 公開 昭和59年(1984)1月24日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 3 頁)

① ジメチルエーテルの製造法

② 特 願 昭57—123672

③ 出 願 昭57(1982)7月15日

④ 発 明 者 今吉晋吉

新潟市松浜町3500番地三菱瓦斯
化学株式会社新潟工業所内

⑤ 発 明 者 梶田敏夫

新潟市松浜町3500番地三菱瓦斯
化学株式会社新潟工業所内

⑥ 発 明 者 五十嵐猛

新潟市松浜町3500番地三菱瓦斯

化学株式会社新潟工業所内

⑦ 発 明 者 増子哲夫

新潟田中央町5—5—30

⑧ 発 明 者 後藤邦男

新潟県北蒲原郡中条町大字関沢
104—3

⑨ 出 願 人 三菱瓦斯化学株式会社

東京都千代田区丸の内2丁目5
番2号

⑩ 出 願 人 水澤化学工業株式会社

大阪市東区今橋二丁目22

明 細 書

1. 発明の名称

ジメチルエーテルの製造法

2. 特許請求の範囲

メタノールを、全硫黄含量が0.5重量%以下、酸化硫黄形硫黄含量が0.1重量%以下のアルミナ触媒の存在下脱水反応させることを特徴とするジメチルエーテルの製造法

3. 発明の詳細な説明

本発明はメタノールをアルミナ触媒存在下脱水反応させてジメチルエーテルを製造する方法に関する。

メタノールをアルミナ触媒存在下脱水反応させてジメチルエーテルを製造する方法は良く知られている。しかし通常市販のアルミナ触媒は硫酸アルミを原料として製造するため、これを用いてジメチルエーテルを製造するときは、アルミナ触媒中に微量含まれる硫黄がメタノールと反応し、生成ジメチルエーテル中に微量の各

種有機硫黄化合物が混入することが判明した。これらはイソプロピル—tert—ブチルジスルフィドに代表される有機硫黄化合物であり、製品ジメチルエーテル中に0.5重量ppb程度含まれていても特有の異臭を発し、しかもこれらはジメチルエーテルの蒸留精製工程においても完全除去が困難である。特にジメチルエーテルは殺虫剤、化粧品等のスプレーの噴射剤として使用されるものであり、かかる異臭は極力除去せねばならない。本発明はかかる有機硫黄化合物を副生しないジメチルエーテルの製造法に関するもので、メタノールを、全硫黄含量が0.5重量%以下、酸化硫黄形硫黄含量が0.1重量%以下のアルミナ触媒存在下脱水反応させてジメチルエーテルを製造する方法である。

本発明において使用するアルミナ触媒は全硫黄含量が0.5重量%以下、好ましくは0.25重量%以下であることが必要である。全硫黄含量が0.5重量%以上であると製品ジメチルエーテル中に異臭を伴う程度の硫黄化合物が

混入する。又特にアルミナ触媒中の硫黄分が SO_3 、もしくは SO_4 等の酸化物の形をとっている場合硫黄分が触媒より離脱し、メタノールと反応して有機硫黄化合物を生成し易く、このため酸化物形硫黄含量は0.1重量%以下、好ましくは0.05重量%以下であることが必要である。

全硫黄含量が0.3重量%以下、酸化硫黄形硫黄含量が0.1重量%以下のアルミナ触媒を製造するには市販のアルミナ触媒をアンモニア水で処理したのち再乾燥しても良いが、特に硫酸アルミニウムに炭酸カルシウム等のアルカリを加えて得たヒドロゲルに1~5%、好ましくは1.5~4%のアンモニア水で2回脱硫酸根処理を行ない乾燥後、転動造粒機(マルメライザー)で180~400rpmの回転数で造粒し成形するのが好ましい。

本発明においてメタノールを脱水反応させてジメチルエーテルを製造するには反応温度250~450℃、好ましくは270~400℃、

触させたところ、ジメチルエーテルが原料メタノールに対し72.2%の収率で得られた。又得られたジメチルエーテル中の硫黄含量を分析した処、反応開始時のジメチルエーテル中には0.05重量ppbの硫黄分が含有されていたが、反応開始後15分後のジメチルエーテル中には硫黄分が0.01重量ppb以下しか含まれておらず、又特有の臭気は全く検出されなかった。

実施例 2

塩基性硫酸アルミニウムより製造された通常のアリミナヒドロゲル酸粒子100gを2.0%アンモニア水200mlに加え、常温で脱硫酸根処理を1時間行なつた。この操作を2回繰返し水洗乾燥後転動造粒機(マルメライザー)で180~400rpmの条件下、成形造粒し、更に450~500℃で2時間焼成を行なつた。

この触媒の全硫黄含量は0.004%であり、 SO_3 形もしくは SO_4 形の硫黄は全く認めら

反応圧力 常圧~30kgG、好ましくは2~20kgG、空間速度500~8000hr⁻¹、好ましくは1000~4000hr⁻¹の条件でメタノールを触媒と接触させれば良い。

本発明によれば硫黄含量0.1重量ppb以下の無臭のジメチルエーテルを容易に製造することが出来る。

実施例 1

市販のアルミナ触媒であるネオビートC-5(商品名)触媒50grを2.5%アンモニア水100ml中に加え、60℃に2時間保持したのち水洗し、乾燥後1時間焼成した。得られた触媒の硫黄含量は0.22重量%であり、特に SO_3 形、 SO_4 形の硫黄は触媒の中心部に到る迄均一に除去されていることをX線マイクロアナライザー及び分子分光分析により確認した。この触媒を内径21mmの反応管に20g充填し、反応温度390℃、反応圧力10kg/cm²G、空間速度3000hr⁻¹の条件下メタノールを接

れなかつた。この触媒を実施例-1と同様の反応条件下メタノールと接触させたところ、ジメチルエーテルが原料メタノールに対して79.3%の収率で得られた。又得られたジメチルエーテル中の硫黄含量を分析したところ、反応開始時のジメチルエーテル中に0.04重量ppbの硫黄分が含有されていたが、反応開始5分後のジメチルエーテル中には全く硫黄分が検出されず、又特有の臭気も全く検出されなかつた。

実施例 3

実施例2の触媒を多量に製造し、実装置に充填した。反応温度330℃、反応圧力11kg/cm²G、空間速度2000hr⁻¹の条件下、メタノールを接触させたところ、ジメチルエーテルが原料メタノールに対し、82.0%の収率で得られた。得られたジメチルエーテル中の硫黄含量を分析したところ、反応開始直後、15分後、30分後のいずれの時点でも硫黄分は全く検出されなかつた。又特有の臭気も全く検出されな

かつた。

比較例 1

全硫黄含量 0.77重量% (内 SO₂ 形硫黄含量 0.45重量%) の市販アルミナ触媒をそのまま使用し、実施例1と同様の条件で、メタノールの脱水反応を行なつたところ、原料メタノールに対するジメチルエーテルの収率は72.4%であつた。又、得られたジメチルエーテルは異臭を呈し、分析したところ硫黄分は1.76重量ppb含有され、反応を継続してもその含量は容易に減少しなかつた。

比較例 2

実施例1で使用したネオビードC-5に含有される全硫黄含量 0.74重量% (内 SO₂ 形硫黄含量 0.55重量%) を除去することなくそのまま触媒として使用し、実施例1と同様の条件でメタノールの脱水反応を行なつたところ、生成するジメチルエーテルは異臭を呈し、その

中には、反応開始時には1.9重量ppbの硫黄分が含まれ、1時間後に0.76重量ppb、5時間後に0.57重量ppbの硫黄分が含有されていた。

特許出願人

三菱瓦斯化学株式会社

代表者 長野和吉

水澤化学工業株式会社

代表者 竹田 修